

File 351:Derwent WPI 1963-2001/UD,UM &UP=200112

(c) 2001 Derwent Info Ltd

*File 351: Price changes as of 1/1/01. Please see HELP RATES 351.

72 Updates in 2001. Please see HELP NEWS 351 for details.

S3 1 PN=JP 4170426

3/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009126585

WPI Acc No: 1992-254019/199231

XRAM Acc No: C92-113044

Shape-memory polyether polyester for pipe, wire, etc. - has defined physical properties and comprises copolymer of 5 specific structural units

Patent Assignee: NIPPON ESTER CO LTD (NPEC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4170426	A	19920618	JP 90296847	A	19901101	199231 B
JP 2862989	B2	19990303	JP 90296847	A	19901101	199914

Priority Applications (No Type Date): JP 90296847 A 19901101

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 4170426	A		7	C08G-063/676	
------------	---	--	---	--------------	--

JP 2862989	B2		6	C08G-063/676	Previous Publ. patent JP 4170426
------------	----	--	---	--------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 4170426 A

Polyether ester has Tg 10-80 deg.C, m.pt. 100 deg.C or higher and limited viscosity 0.3 or more, comprising main unit of (1) -OC-R1-CO-; (2) -OC-R2-CO-; (3) -O-G1-O-; (4) -O-G2-O-; (5) -O-(AO)n-. (a) total of unit (1) and (2) is equal mol. of unit (3), (4) and (5); (b) total of unit of (2) and (4) is 0.01-10 mol.% of total of (1) and (2) (at least one of unit (2) and (4) can be 0); and (c) unit (5) is 10-50 wt.%. (R1 = aromatic gp.; R2 = unsatd. aliphatic gp.; G1 = satd. aliphatic gp.; G2 = unsatd. aliphatic gp.; A = alkylene; n = no. for formation of 400-6000 of MW of unit (5)).

Pref. unit (1) is terephthalic acid residue; (2) is maleic acid or itaconic acid residue; (3) is ethylene glycol residue; (4) is 2-butene-1,4-diol residue; and (5) is polyethylene glycol or polytetramethylene glycol residue.

USE/ADVANTAGE - Polyether ester with shape-memory ability is useful for film, pipe or wire.

In an example, polytetramethylene glycol (7.4 kg), ethylene glycol (2.5 kg), and tetrabutyl titanate (16g) are added in bis(beta-hydroxy ethyl terephthalate) and its oligomer (29.9kg) prepd. from terephthalic acid and ethylene glycol and reacted at 250 deg.C for 1 hr. for esterification. Maleic anhydride (44g) is added and reacted at 250

deg.C for 0.5 hr. for esterification to obtain reaction prod. The prod.
is polymerised at 260 deg.C in 0.4 Torr for 3 hrs. to form
polyetherester. Tg is 46 deg.C and m.pt. is 247 deg.C; and (eta) is 0.
Dwg.0/0

Title Terms: SHAPE; MEMORY; POLYETHER; POLYESTER; PIPE; WIRE; DEFINE;
PHYSICAL; PROPERTIES; COMPRISE; COPOLYMER; SPECIFIC; STRUCTURE; UNIT

Derwent Class: A23; A25

International Patent Class (Main): C08G-063/676

International Patent Class (Additional): C08F-299/04

File Segment: CPI

PTO 03-0085

Japanese Patent
Document No. 4-170426

POLYETHER ESTER ENDOWED WITH A SHAPE MEMORY FUNCTION
[Keijo Kiokuno o Yusuru Porieteru Esuteru]

Tsuneyuki Osawa, Tetsuo Matsumoto, Keizo Tsujimoto,
and Toshiman Abe

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. September 2002

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan
Document No. : 4-170426
Document Type : Kokai
Language : Japanese
Inventor : Tsuneyuki Osawa, Tetsuo Matsumoto,
Keizo Tsujimoto, and Toshiman Abe
Applicant : Nihon Ester Co., Ltd.
IPC : C 08 G 63/676
C 08 F 299/04
Application Date : November 1, 1990
Publication Date : June 18, 1992
Foreign Language Title : Keijo Kiokuno o Yusuru Porieteru
Esuteru
English Title : POLYETHER ESTER ENDOWED WITH A
SHAPE MEMORY FUNCTION

Specification1. Title of the invention

Polyether ester endowed with a shape memory function

2. Patent Claims

1. A polyether ester endowed with a shape memory function with the following characteristics: In a polyether ester which consists principally of the following constituent units <1> ~ <5>, wherein the sum of the units <1> ~ <2> is a molar equivalent of the sum of the units <3> ~ <5>, wherein the sum of the units <2> ~ <4> is 0.01 ~ 10 mol% of the sum of the units <1> ~ <2> (either the unit <2> or <4> may be 0), and wherein the ratio of the unit <5> is 10 ~ 50 wt%, the glass transition point, melting point, and limiting viscosity are 10 ~ 80°C, 100°C or higher, and 0.3 or higher, respectively:

<1>: -OC-R¹-CO-;

<2>: -OC-R²-CO-;

<3>: -O-G¹-O-;

<4>: -O-G²-O-;

<5>: -O-(AO)_n-

(R¹ is an aromatic group; R² is an unsaturated aliphatic group; G¹ is a saturated aliphatic group; G² is an unsaturated aliphatic

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

group; A is an alkylene group; n is a number which yields a molecular weight of 400 ~ 6,000 for the unit <5>).

2. The polyether ester specified in Claim 1 wherein the unit <1> is a terephthalic acid residue, wherein the unit <2> is a maleic acid or itaconic acid residue, wherein the unit <3> is an ethylene glycol residue, wherein the unit <4> is a 2-butene-1,4-diol residue, and wherein the unit <5> is a polyethylene glycol or polytetramethylene glycol residue.

3. Detailed explanation of the invention

(Industrial application fields)

The present invention concerns a polyether ester endowed with a shape memory function.

(Prior art)

Shape memory alloys of the Ni-Ti type, Cu-Ni-Al type, Cu-Zn-Al type, Cu-Zn-Si type, etc. have been well-known in the prior art as materials endowed with shape memory functions.

As resin materials endowed with shape memory functions, furthermore, polytransisoprene-type resins (Japanese Patent Application Publication Nos. Kokai Sho 55[1980]-93806 and Sho 61[1986]-34150), polynorbornene-type resins (Japanese Patent Application Publication Nos. Kokai Sho 59[1984]-53528 and Sho 61[1986]-91244), mixtures of vinyl-type resins and acrylic acid-

type resins or synthetic rubbers (Japanese Patent Application Publication No. Kokai Sho 63[1988]-17952), etc. have been known.

/2

Coincidentally, polyesters are being used in extremely diverse realms in the forms of fibers, films, bottles, and/or other general-purpose molded products by virtue of their excellent physical properties and processibilities. The demands for polyether esters, which are polyesters with which polyalkylene ether components have been copolymerized, furthermore, are increasing mainly for thermoplastic elastomer applications.

Incidentally, polyester-type resins endowed with shape memory functions have also been studied. A block copolymer of polybutylene terephthalate and an aliphatic polylactone has, for example, been proposed (Japanese Patent Application Publication No. Kokai Hei 2[1990]-123129). The melting point of this resin, however, is low due to its polylactone origin, due to which its applications as molded products become limited; during its manufacturing process, furthermore, the operative efficiency is inferior, and another problem lies in the irregularity of its shape memory function.

(Problems to be solved by the invention)

The objective of the present invention is to provide a polyether ester endowed with a shape memory function which can be manufactured in a favorable operative efficiency and which exhibits

a stable shape memory function.

(Mechanism for solving the problems)

The present inventors compiled exhaustive research on polyether esters endowed with shape memory functions, as a result of which the present invention has become completed after it had been discovered that this objective can be achieved by using a specified polyether ester which possesses an unsaturated bond and the glass transition point, melting point, and limiting viscosity of which are specified.

In other words, the marrow of the present invention can be summarized as follows:

In a polyether ester which consists principally of the following constituent units <1> ~ <5>, wherein the sum of the units <1> ~ <2> is a molar equivalent of the sum of the units <3> ~ <5>, wherein the sum of the units <2> ~ <4> is 0.01 ~ 10 mol% of the sum of the units <1> ~ <2> (either the unit <2> or <4> may be 0), and wherein the ratio of the unit <5> is 10 ~ 50 wt%, the glass transition point, melting point, and limiting viscosity are 10 ~ 80°C, 100°C or higher, and 0.3 or higher, respectively:

<1>: -OC-R¹-CO-;

<2>: -OC-R²-CO-;

<3>: -O-G¹-O-;

<4>: -O-G²-O-;

<5>: -O-(AO)_n-

(R¹ is an aromatic group; R² is an unsaturated aliphatic group; G¹ is a saturated aliphatic group; G² is an unsaturated aliphatic group; A is an alkylene group; n is a number which yields a molecular weight of 400 ~ 6,000 for the unit <5>).

In the following, the present invention will be explained in detail.

The polyether ester of the present invention is endowed with a "shape memory function," namely a function whereby it is molded into an arbitrary shape A, whereby said shape A is fixed and memorized by means of its intermolecular cross-linking reaction triggered by the cracking of an unsaturated bond or of the crystallization of its non-crystalline phase, whereby it is subsequently deformed temporarily into a shape B which is different from said shape A by impressing an external force, whereby said shape B is fixed at a temperature lower than the glass transition point, and whereby the shape A is then restored by means of heating at a temperature higher than the glass transition point.

The polyether ester of the present invention consists principally of the following constituent units <1> ~ <5>, and it possesses a crystallizable hard segment constituted by the units <1> and <3>, a soft segment constituted by the units <1> and <5>, and a cross-linkable block constituted by the unit <2> and/or (4).

The ratios of the respective units of the polyether ester of the present invention, furthermore, satisfy the following conditions:

(a): That the sum of the units <1> ~ <2> be a molar equivalent of the sum of the units <3> ~ <5>;

(b): That the sum of the units <2> ~ <4> be 0.01 ~ 10 mol% (more preferably 0.1 ~ 5 mol%, or most preferably 1 ~ 2 mol%) of the sum of the units <1> ~ <2>; and

(c): That the ratio of the unit <5> be 10 ~ 50 wt% (more preferably 20 ~ 40 wt%, or most preferably 20 ~ 30 wt%).

/3

(a) represents a condition that must obviously be met by a polyether ester of a high molecular weight. Moreover, (b) is a condition necessary not only for forming an intermolecular cross-linked structure but also for yielding a polyether ester with excellent physical properties, etc., and in a case where the ratio of the unit(s) that possesses an unsaturated bond (i.e., <2> and/or <4>) is excessively low, it becomes impossible to form a sufficient intermolecular cross-linked structure, whereas in a case where it is excessively high, it is undesirable in that gelation occurs during a polymerization process and/or that the mechanical strengths of the polyether ester diminish. (c), furthermore, is a condition necessary for yielding a polyether ester the shape memory function of which manifests within a practical temperature range, and in a case where the ratio of the unit <5> is excessively high, the ratio of a crystalline phase necessary for fixing the reversible phase diminishes, as a result of which it becomes impossible to prevent the fluidization of the reversible phase

during the deformation and restoration of the initial shape, and the restoration of the shape becomes insufficient, whereas in a case where the ratio of the unit <5> is excessively low, the obtained polyether ester becomes rigid, due to which the deformation and restoration of the initial shape become hindered.

The glass transition point of the polyether ester of the present invention, furthermore, coincides with a range of 10 ~ 80°C, preferably 15 ~ 70°C, and optimally 20 ~ 60°C, and it is necessary for its melting point to be at least 100°C. In a case where the glass transition point is lower than 10°C, a rubbery state prevails at room temperature, and therefore, even if the deformation of the molded product is fixed, the practical merit is minimal in that the deformation becomes quickly restored [sic] as a result of mere unattendance at room temperature. In a case where the glass transition point exceeds 80°C, on the other hand, the temperature for restoring the initial shape of the molded product becomes excessively high, due to which it becomes impossible to restore said shape by using hot water, etc., which is inconvenient from an operational standpoint. In the case of a polyether ester the melting point is lower than 100°C, furthermore, the heat resistance becomes insufficient at a stage where it is processed into a fiber, film, and/or various other molded products, and since melt adhesion, blocking, etc. become unavoidable, practical implementations become hindered.

It is necessary, furthermore, for the limiting viscosity of

the polyether ester of the present invention to be at least 0.3, preferably 0.4 ~ 2, and optimally 0.5 ~ 1. In a case where its limiting viscosity is lower than 0.3, a molded product derived from it fails to satisfy the minimal requirements for mechanical strengths such as the tensile strength, bending strength, impact strength, etc., and furthermore, it becomes difficult to mold it into fibers or films. Incidentally, even if the limiting viscosity is indiscriminately elevated, the mechanical strengths become saturated, accompanied by the exacerbation of moldability, and therefore, it is desirable for the limiting viscosity to be confined to a moderate magnitude.

Next, the constituent units of the polyether ester of the present invention will be explained more concretely.

The unit <1> is an aromatic dicarboxylic acid residue unit.

Concrete examples of aromatic dicarboxylic acids include terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 1,4-naphthalenedicarboxylic acid, 4,4'-diphenyldicarboxylic acid, diphenoxyethanedicarboxylic acid, etc., and of these, the terephthalic acid is especially desirable.

The unit <2> is an unsaturated aliphatic dicarboxylic acid residue unit.

Concrete examples of unsaturated aliphatic dicarboxylic acids include maleic anhydride, maleic acid, chloromaleic acid, dichloromaleic acid, itaconic acid, fumaric acid, citraconic acid, citraconic anhydride, mesaconic acid, heddic acid, heddic

anhydride, etc., and of these, the maleic anhydride and itaconic acid are especially desirable.

The unit <3> is a saturated aliphatic diol residue unit.

Concrete examples of saturated aliphatic diols include ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etc., and of these, the ethylene glycol is especially desirable.

The unit <4> is an unsaturated aliphatic diol residue.

Concrete examples of unsaturated aliphatic diols include 2-butene-1,4-diol, 3-butene-1,2-diol, etc., and of these, the 2-butene-1,4-diol is especially desirable.

The unit <5> is a polyalkylene glycol residue unit.

Such polyalkylene glycols are instantiated by polyethylene glycol, polytrimethylene glycol, polytetramethylene glycol, etc., and of these, polyethylene glycol and polytetramethylene glycol are especially desirable (said polyalkylene glycols may include small quantities of polyfunctional alcohols such as trimethylolpropane, pentaerythritol, etc.).

It is necessary for the molecular weight of the polyalkylene glycol to be 400 ~ 6,000 (preferably 800 ~ 2,000). In a case where its molecular weight is lower than 400, it is inappropriate in that the glass transition point becomes significantly lowered as a result of its copolymerization at a ratio necessary for conferring the shape memory function, whereas in a case where its molecular weight exceeds 6,000, conspicuous degradations become incurred

during a molding operation, and thus, neither case is desirable.

Incidentally, the polyether ester of the present invention may include, in addition to the constituent units <1> ~ <5>, small quantities of units derived from aromatic or aliphatic diols such

/4

as bisphenol A, cyclohexanedimethanol, etc., aromatic hydroxycarboxylic acids such as 4-hydroxybenzoic acid, etc., and/or lactones such as γ -butyrolactone, ϵ -caprolactone, etc., and it may also include various additives, etc.

The monomer components that constitute the polyether ester of the present invention and their copolymerization ratios can respectively be designated over broad spectra, although the following may, for example, be orchestrated favorably in consideration of the economy, versatility, physical properties, etc.

In other words, a polyether ester which uses terephthalic acid as an aromatic dicarboxylic acid component, maleic anhydride as an unsaturated aliphatic dicarboxylic acid [component], ethylene glycol as an aliphatic saturated diol component, and polyethylene glycol as a polyalkylene glycol is recommended.

Next, a concrete embodiment of a method for manufacturing a copolyester of the present invention endowed with a shape memory function will be explained with reference to a case of this polyether ester.

Terephthalic acid, ethylene glycol, and polyethylene glycol

are fed into an esterification reaction container, and after the contents have been esterified at 190 ~ 300°C for 1 ~ 4 hours under a controlled gaseous nitrogen pressure of 0.5 ~ 5.0 kg/cm², maleic anhydride is added to the obtained product at 160 ~ 270°C, and the contents are further esterified for 1 ~ 4 hours (it is desirable to add a radical polymerization inhibitor such as hydroquinone, etc. in the form of an unsaturated bond crack inhibitor during the esterifying reaction).

After the obtained esterification product has been transferred to a polymerization reaction container, it is polycondensed at a temperature of 180 ~ 270°C for 0.5 ~ 5 hours at a reduced pressure of 1 Torr or lower.

After the polycondensation has been continued until the desired limiting viscosity becomes achieved, normal pressure is restored by pumping gaseous nitrogen, and after the polycondensation product has then been expelled from the system in the form of a staple at an elevated pressure, it is cooled and then cut, as a result of which a chip-shaped polyether ester endowed with a shape memory function becomes obtained.

The polycondensation reaction is normally induced in the presence of a catalyst, and the polycondensation catalyst is selected from among those used commonly for manufacturing polyesters such as compounds of metals (e.g., antimony, germanium, tin, titanium, cobalt, etc.) and organic sulfonic acid compounds (e.g., sulfosalicylic acid, o-sulfobenzoic anhydride, etc.).

Incidentally, it is also possible to add a polycondensation catalyst in advance during the esterifying process.

The polyether ester of the present invention is molded into fibers, films, extrusion molded products, injection molded products, etc. based on ordinary methods. The polyether ester of the present invention may, furthermore, may also be molded as mixtures or composites with other thermoplastic polymers such as polyethylene terephthalate, etc. to the extent that the shape memory function of the molded product remains unaffected.

The shape of the obtained molded product can be fixed and memorized by cross-linking it or by crystallizing its non-crystalline phase at a temperature higher than its glass transition point and lower than its initial fluidization point.

As far as concrete cross-linking mechanisms are concerned, electron beams or ultraviolet rays may be irradiated, or a thermal treatment may be performed upon the completion of the molding operation, and in a preferred embodiment, an organic peroxide (e.g., ketone peroxide, peroxyketal, hydroperoxide, dialkyl peroxides, peroxy esters, peroxy dicarbonates, etc.) or azo compound (e.g., azobisisobutyronitrile, etc.) is added as a cross-linking agent during the molding operation, and a thermal treatment is performed after the molding operation; the latter is the more desirable.

With regard to the molded product constituted by the polyether ester of the present invention, it is desirable for the temperature

at which the molded product into which the shape A has been memorized is induced to become deformed into a molded product of the shape B to be equal to or higher than the glass transition point. There are no special restrictions on deformation impression mechanisms, and the molded product can be induced to become deformed in a temperature environment which is conducive to the deformation of the molded product (e.g., within hot air, within hot liquid, within steam, etc.) depending on the shape or thickness of the molded product.

The deformation can be fixed by simply cooling the molded product which has been deformed under the aforementioned conditions below the glass transition point while its deformation is being preserved.

The molded product of the shape A can be recovered from the molded product of the shape B by heating it at a temperature equal to or higher than the glass transition point and lower than the initial fluidization point, and in such a case, deformation occurs automatically, as a result of which the shape A becomes restored. The time required for restoring the shape A becomes generally abbreviated as the temperature increases.

Incidentally, in a case where all the copolymerized

/5

unsaturated bonds have become consumed during the cross-linking reaction, the semi-permanently fixed and memorized shape A cannot be cancelled, although the same may be cancellable under the

pervasion of a specified structure, as in a case where not all the copolymerized unsaturated bonds have become consumed in the course of the cross-linking reaction during the fixation and memorization of the shape A, where they persist to remain within the polyether ester as unsaturated bonds, and where the number of cross-linking points is small, etc.; a re-memorizable case is also conceivable.

(Functions)

Softening and curing phases of the polyether ester of the present invention are reversibly triggered in accordance with a temperature variation, as a result of which reversible phases which serve deformation recovery functions (i.e., soft segment and hard segment) and fixed phases which ensure the manifestation of a specified shape by preventing molecule fluidization based on an intermolecular cross-linking reaction or on the crystallization of the non-crystalline phase (i.e., cross-linking points and crystalline phases) become formed, and the memorization of the shape is presumably enabled by the interplay of the latter with the aforementioned reversible phases.

(Application examples)

Next, the present invention will be concretely explained with reference to application examples.

Incidentally, the performance parameters of the polyether esters were measured according to the following procedures in these

application examples.

limiting viscosity [?]

It was measured at a temperature of 20°C by using a weight equivalent mixture of phenol and tetrachloroethane as a solvent.

Glass transition point (Tg) and melting point (Tm)

They were measured at a temperature elevation rate of 20°C/min. by using a differential scanning calorimeter (Model DSC-2, manufactured by Perkin Elmer Co.).

Initial fluidization point (Tf)

It was calculated as a temperature at which the polymer began to flow out of a die in a case where the temperature was elevated at a rate of 10°C/min. from an initial temperature of 50°C by using a flow tester (Model CFT-500, manufactured by Shimazu Mfg. Co.) under the following conditions: Load: 100 kg/cm²; nozzle diameter: 0.5 mm.

Presence or absence of shape memory function

The shape of the molded product constituted by the polyether ester was fixed and memorized by means of a 30-min. thermal treatment at a temperature approximately 20°C lower than the Tf, and the presence or absence of the shape memory function of the obtained molded product was judged according to the following

criteria.

Shape memory function present

Case where the deformation can be fixed below the T_g , where its total shape recovery at T_g or above is possible, and where no deformation is incurred as a result of unattendance at a temperature lower than the T_g .

Shape memory function absent

Case where the fixation of the deformation at or below the T_g , is impossible or incomplete or where the recovery from the fixed deformation at or above the T_g is impossible or incomplete.

Application Example 1

After 7.3 kg of a polytetramethylene glycol (PTMG) with an average molecular weight of 1,000, 2.5 kg of ethylene glycol, and 16 g of tetrabutyl titanate, which served as a catalyst, had been added to 29.9 kg of a bis(β -hydroxyethyl terephthalate) and its oligomer (PET oligomer) which had been obtained as a result of the esterification of terephthalic acid and ethylene glycol, the obtained mixture was esterified over a 1-hour period at 250°C under a controlled gaseous nitrogen pressure of 3.6 kg/cm², and after 44 g of maleic anhydride had subsequently been added to it, the obtained mixture was further esterified for 0.5 hour at 250°C under a controlled gaseous nitrogen pressure of 3.6 kg/cm².

After the obtained esterification product had been transferred to a polycondensation reaction container, it was polycondensed at 250°C and [0.4] Torr over a 3-hour period, as a result of which a polyether ester was obtained.

The data on the obtained polyether ester were as follows: $T_g = 46^{\circ}\text{C}$; $T_f = 236^{\circ}\text{C}$; $T_m = 247^{\circ}\text{C}$; $[\eta] = 0.71$.

After this polyether ester had been extrusion-molded at a temperature of 250°C, a staple-shaped object with a diameter of 3 mm was obtained.

Next, this staple-shaped object was coiled around an iron cylinder with a diameter of 2 cm, and after the obtained structure had subsequently been thermally treated within a 200°C hot air dryer over a 30-min. period, a coil-shaped molded product was obtained.

In order to evaluate its shape memory function, the obtained coil-shaped molded product was induced to become deformed into a linear shape within a 60°C hot water, and after its deformed shape had then been temporarily fixed in a 20°C water, it was immersed in the 60°C hot water once again, and the extent to which the shape was recovered was evaluated, as a result of which the initial shape was restored instantaneously, and a favorable shape memory function was thus exhibited.

/6

Incidentally, in a case where the aforementioned staple-shaped object was coiled around an iron cylinder with a diameter of 2 cm,

where a coil-shaped molded product was prepared from it without recourse to a thermal treatment, and where it was induced to become deformed into a linear shape in a 60°C hot water, immersed in a 20°C water, and then immersed in the 60°C hot water once again, it was impossible to restore the coil shape.

Application Example 2

A polyether ester was manufactured according to procedures similar to those in Application Example 1 except that the utilization ratio of the PTMG was changed to 19.2 kg.

The data on the obtained polyether ester were as follows: $T_g = 23^\circ\text{C}$; $T_f = 192^\circ\text{C}$; $T_m = 208^\circ\text{C}$; $[\eta] = 0.52$; it exhibited a favorable shape memory function.

Application Example 3

A polyether ester was manufactured according to procedures similar to those in Application Example 1 except that the utilization ratios of the PET oligomer and maleic anhydride were changed to 27.7 kg and 1.2 kg, respectively.

The data on the obtained polyether ester were as follows: $T_g = 42^\circ\text{C}$; $T_f = 216^\circ\text{C}$; $T_m = 231^\circ\text{C}$; $[\eta] = 0.64$; it exhibited a favorable shape memory function.

Application Example 4

A polyether ester was manufactured according to procedures

similar to those in Application Example 1 except that the utilization ratios of the PET oligomer and maleic anhydride were changed to 30.0 kg and 15 g, respectively.

The data on the obtained polyether ester were as follows: $T_g = 49^\circ\text{C}$; $T_f = 235^\circ\text{C}$; $T_m = 246^\circ\text{C}$; $[\eta] = 0.57$; it exhibited a favorable shape memory function.

Application Example 5

A polyether ester was manufactured according to procedures similar to those in Application Example 1 except that 7.3 kg of a polyethylene glycol with an average molecular weight of 1,000 was employed in place of the PTMG and that 59 g of itaconic acid was employed in place of the maleic anhydride.

The data on the obtained polyether ester were as follows: $T_g = 44^\circ\text{C}$; $T_f = 216^\circ\text{C}$; $T_m = 229^\circ\text{C}$; $[\eta] = 0.59$; it exhibited a favorable shape memory function.

Application Example 6

A polyether ester was manufactured according to procedures similar to those in Application Example 1 except that 55 g of 2-butene-1,4-diol was employed in place of the maleic anhydride.

The data on the obtained polyether ester were as follows: $T_g = 42^\circ\text{C}$; $T_f = 206^\circ\text{C}$; $T_m = 218^\circ\text{C}$; $[\eta] = 0.48$; it exhibited a favorable shape memory function.

Comparative Example 1

A polyether ester was manufactured according to procedures similar to those in Application Example 1 except that the utilization ratio of the PTMG was changed to 1.5 kg.

The data on the obtained polyether ester were as follows: $T_g = 55^{\circ}\text{C}$; $T_f = 241^{\circ}\text{C}$; $T_m = 254^{\circ}\text{C}$; $[\eta] = 0.67$.

In a case where the shape memory function of this polyether ester was judged according to criteria identical to those in Application Example 1, it was impossible to induce the deformation of the coil-shaped molded product into a linear shape due to the rigidity of the polymer, which is in turn attributable to the minimal soft segment ratio.

Comparative Example 2

A polyether ester was manufactured by using 14.8 kg of a PET oligomer, 22 g of maleic anhydride, 1.3 kg of ethylene glycol, and 22.5 kg of PTMG.

The obtained polyether ester was a non-crystalline polymer with the following attributes: $T_g = -5^{\circ}\text{C}$; $T_f = 162^{\circ}\text{C}$; $[\eta] = 0.88$.

In a case where the shape memory function of this polyether ester was judged according to criteria identical to those in Application Example 1, it was impossible to fix the shape at room temperature due to an excessively low T_g in a case where attempts were made to deform the coil-shaped molded product into a linear shape and to fix the deformed shape, due to which the initial shape

became gradually restored.

Comparative Example 3

A polyether ester was manufactured according to procedures similar to those in Application Example 1 except that the utilization ratios of the PET oligomer and maleic anhydride were changed to 30.0 kg and zero, respectively.

The data on the obtained polyether ester were as follows: $T_g = 47^{\circ}\text{C}$; $T_f = 232^{\circ}\text{C}$; $T_m = 244^{\circ}\text{C}$; $[\eta] = 0.62$.

In a case where the shape memory function of this polyether ester was judged according to criteria identical to those in Application Example 1, a shape memory function was acknowledged, but the shape recovery was slow.

Comparative Example 4

A polyether ester was manufactured according to procedures similar to those in Application Example 1 except that the utilization ratios of the PET oligomer, maleic anhydride, and ethylene glycol were changed to 24.0 kg, 2.9 kg, and 4.6 kg, respectively.

The data on the obtained polyether ester were as follows: $T_g = 37^{\circ}\text{C}$; $T_f = 205^{\circ}\text{C}$; $T_m = 215^{\circ}\text{C}$; $[\eta] = 0.74$.

In a case where the shape memory function of this polyether ester was judged according to criteria identical to those in

Application Example 1, a shape memory function was acknowledged, but the polymer was brittle and practically unusable.

Incidentally, the ratios of the respective constituent units of the copolyesters of the aforementioned application examples and comparative examples are summarized in Table I.

Table I

		Constituent units (molar ratio)					Unit <5> wt%
		<1>	<2>	<3>	<4>	<5>	
Application	1	99.7	0.3	95.1	0	4.9	20
Examples	2	99.7	0.3	87.2	0	12.8	40
	3	91.8	8.2	95.1	0	4.9	20
	4	99.9	0.1	95.1	0	4.9	20
	5	99.7	0.3	95.1	0	4.9	20
	6	100	0	94.8	0.3	4.9	20
Comparative	1	99.7	0.3	99.0	0	1.0	5
Examples	2	99.7	0.3	69.7	0	30.3	61
	3	100	0	95.1	0	4.9	20
	4	71.0	29.0	95.1	0	4.9	21

(Effects of the invention)

The present invention enables the manufacture of a polyether ester endowed with an excellent shape memory function inexpensively.

The polyether ester of the present invention can, furthermore, be used as joining materials or sealing materials for pipes, electric cables, etc., laminating materials for the interiors and exteriors of pipe- or bar-shaped objects, object coating materials, work and/or construction fixation materials (e.g., tightening pins, clamps, etc.), medical equipment resources (e.g., balloon catheter, etc.), portable containers or eating utensils which are folded at the time of non-use and the unfolded shapes of which are restored at the time of use, components which require deformation recoveries after shock absorption (e.g., automotive bumper, etc.), toy components, office and school supplies, decorative components (e.g., artificial flowers, brooches, etc.), electromechanical components (e.g., thermosensitive switches, etc.), packings and O rings, mold casting materials, and various others such as leisure goods, etc.

Patent Applicant: Nihon Ester Co., Ltd.

Agent: Yuzo Kodama

⑫ 公開特許公報(A) 平4-170426

⑤ Int. Cl.⁵C 08 G 63/676
C 08 F 299/04

識別記号

NPD
MRS

庁内整理番号

7211-4 J
7142-4 J

④ 公開 平成4年(1992)6月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑥ 発明の名称 形状記憶能を有するポリエーテルエステル

② 特 願 平2-296847

② 出 願 平2(1990)11月1日

⑦ 発 明 者 大 澤 恒 之 愛知県岡崎市板屋町224
 ⑦ 発 明 者 松 本 哲 夫 愛知県岡崎市大和町杓市場49-6
 ⑦ 発 明 者 辻 本 啓 三 愛知県岡崎市野畑町北郷中23-4
 ⑦ 発 明 者 阿 部 敏 万 愛知県岡崎市上地4-3-10
 ⑧ 出 願 人 日本エステル株式会社 愛知県岡崎市日名北町4番地1
 ⑧ 代 理 人 弁理士 児玉 雄三

明 細 書

1. 発明の名称

形状記憶能を有するポリエーテルエステル

2. 特許請求の範囲

(1) 下記構成単位①～⑤から主としてなり、単位①～②の和と単位③～⑤の和とが等モル、単位②と④の和が単位①～②の和の0.01～10モル% (単位②及び④のいずれか一方は0でもよい。)、単位⑤が10～50重量%であるポリエーテルエステルであって、ガラス転移点が10～80℃、融点が100℃以上、極限粘度が0.3以上である形状記憶能を有するポリエーテルエステル。

① $-OC-R^1-CO-$ ② $-OC-R^2-CO-$ ③ $-O-G^1-O-$ ④ $-O-G^2-O-$ ⑤ $-O-(AO)_n-$

(R^1 は芳香族基、 R^2 は不飽和脂肪族基、 G^1 は飽和脂肪族基、 G^2 は不飽和脂肪族基、 A はアルキレン基、 n は単位⑤の分子量が400～6000と

なる数を表す。)

(2) 単位①がテレフタル酸残基、単位②マレイン酸又はイタコン酸残基、単位③がエチレングリコール残基、単位④が2-ブテン-1,4-ジオール残基、単位⑤がポリエチレングリコール又はポリテトラメチレングリコール残基である請求項1記載のポリエーテルエステル。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、形状記憶能を有するポリエーテルエステルに関するものである。

(従来の技術)

従来、形状記憶能を有する素材としては、Ni-Ti系、Cu-Ni-Al系、Cu-Zn-Al系、Cu-Zn-Si系等の形状記憶合金がよく知られている。

また、形状記憶能を有する樹脂材料としては、ポリトランスイソブレン系樹脂(特開昭55-93806号、同61-34150号)、ポリノルボルネン系樹脂(特開昭59-53528号、同61-91244号)、ビニル系樹脂とアクリル酸系樹脂又は合成ゴムとの混合物からな

るもの(特開昭63-17952号)等が知られている。

さて、ポリエステルは、その優れた物性及び加工性ゆえに、繊維、フィルム、ボトル、その他汎用成形物等として極めて広範囲に利用されている。また、ポリアルキレンエーテル成分を共重合したポリエステルであるポリエーテルエステルは熱可塑性エラストマーとしての用途を中心にその需要が伸びている。

ところで、ポリエステル系の形状記憶能を有する樹脂についても研究されている。例えば、ポリブチレンテレフタレートと脂肪族ポリラクトンとのブロック共重合体からなるものが提案されている(特開平2-123129号)。しかし、この樹脂は、ポリラクトンに由来して融点が低いため、成形物としての用途が制限されたり、製造工程において操作性が悪く、形状記憶能にバラツキが出たりするといった問題を有している。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、形状記憶能が安定しており、操作性良く製造することのできる形状記憶能を有するポ

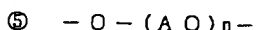
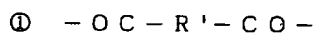
リエーテルエステルを提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、形状記憶能を有するポリエーテルエステルについて鋭意研究した結果、特定の、ガラス転移点、融点及び極限粘度を有する不飽和結合を有する特定のポリエーテルエステルによりこの目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

下記構成単位①～⑤から主としてなり、単位①～②の和と単位③～⑤の和とが等モル、単位②と④の和が単位①～②の和の0.01～10モル% (単位②及び④のいずれか一方は0でもよい)、単位⑤が10～50重量%であるポリエーテルエステルであって、ガラス転移点が10～80℃、融点が100℃以上、極限粘度が0.3以上である形状記憶能を有するポリエーテルエステル。



(R^1 は芳香族基、 R^2 は不飽和脂肪族基、 G^1 は飽和脂肪族基、 G^2 は不飽和脂肪族基、 A はアルキレン基、 n は単位⑤の分子量が400～6000となる数を表す。)

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリエーテルエステルは、任意の形状Aに成形して、その形状Aを不飽和結合の開裂による分子間架橋や非晶相の結晶化により固定記憶させ、次いで、その形状Aとは異なる形状Bに外力により一旦変形させてガラス転移点よりも低い温度にして形状Bを固定させた後、ガラス転移点よりも高い温度に加熱することにより、形状Aに回復するという機能、すなわち、「形状記憶能」を有するものである。

本発明のポリエーテルエステルは、前記構成単位①～⑤から主としてなり、単位①と③とで構成される結晶化が可能なハードセグメント、単位①

と⑤とで構成されるソフトセグメント、及び単位②及び/又は④の架橋可能な単位を有するものである。

そして、本発明のポリエーテルエステルは、各単位の割合が次の条件を満足するものである。

(a) 単位①～②の和と単位③～⑤の和とが等モル

(b) 単位②と④の和が単位①～②の和の0.01～10モル% (好ましくは0.1～5モル%、最適には1～2モル%)

(c) 単位⑤が10～50重量% (好ましくは20～40重量%、最適には20～30重量%)

(a)は、高分子量のポリエーテルエステルが当然備えるべき条件である。また、(b)は、分子間架橋を形成し得るとともに物性等の優れたポリエーテルエステルとするための条件であり、不飽和結合を有する単位(②及び/又は④)の割合が少なすぎると十分な分子間架橋を形成することができず、一方、これが多すぎると重合工程においてゲル化したり、ポリエーテルエステルの機械的強度が低下したりして好ましくない。また、(c)は、実用的

な温度領域で形状記憶能を発現するポリエーテルエステルとするための条件であり、単位⑤が多すぎると可逆相を固定するための結晶相の割合が少なくなり、形状の変形及び回復の時に可逆相の流動を防ぐことができないため、形状の回復が不十分となり、一方、単位⑤が少なすぎるとポリエーテルエステルが剛直になり、形状の変形や回復が困難となる。

また、本発明のポリエーテルエステルは、ガラス転移点が10～80℃のものであり、好ましくは15～70℃、最適には20～60℃の範囲にあり、融点が100℃以上のものであることが必要である。ガラス転移点が10℃未満では、室温でゴム状となるため、成形物を変形固定しても室温で放置するだけで変形が急速に回復してしまうので実用的メリットが少ない。一方、ガラス転移点が80℃を超えると成形物の形状を回復させる温度が高くなりすぎて、熱水等では形状を回復させることができず、使用上不便である。また、融点が100℃未満のポリエーテルエステルでは、繊維、フィルム、各種

成形品としたときに耐熱性が不十分で、融着、ブロッキング等が起こり、実用化が困難である。

さらに、本発明のポリエーテルエステルは、極限粘度が0.3以上であることが必要であり、好ましくは0.4～2、最適には0.5～1の範囲とするのがよい。極限粘度が0.3未満であれば引張強度、曲げ強度、衝撃強度等成形物としたとき、最低限必要とされる機械的強度が満足されないばかりか繊維やフィルムに成形することが困難である。なお、極限粘度をあまり大きくしても機械的強度は飽和してしまい、成形性が悪化するので、適度の極限粘度に止めておくことが望ましい。

次に、本発明のポリエーテルエステルにおける構成単位について、より具体的に説明する。

単位①は芳香族ジカルボン酸残基単位である。

芳香族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等が挙げられ、特に好まし

いものはテレフタル酸である。

単位②は不飽和脂肪族ジカルボン酸残基単位である。

不飽和脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、無水マレイン酸、マレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、ヘット酸、無水ヘット酸等が挙げられ、特に好ましいものは無水マレイン酸及びイタコン酸である。

単位③は飽和脂肪族ジオール残基単位である。

飽和脂肪族ジオールの具体例としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,9-ノナンジオール等が挙げられ、特に好ましいものはエチレングリコールである。

単位④は不飽和脂肪族ジオール残基単位である。

不飽和脂肪族ジオールの具体例としては、2-ブテン-1,4-ジオール、3-ブテン-1,2-ジオール等が挙げられ、特に好ましいものは2-ブ

テン-1,4-ジオールである。

単位⑤ポリアルキレングリコール残基単位である。

ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、特に好ましいものはポリエチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールである。(ポリアルキレングリコールは、少量のトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能アルコール成分を含有していてもよい。)

ポリアルキレングリコールは、分子量400～6000(好ましくは800～2000)のものであることが必要である。分子量が400未満のものでは、形状記憶能を付与するために必要な量を共重合するとガラス転移点が著しく低下するため不適当であり、一方、分子量が6000を超えるものでは、成形時に劣化が著しく、共に好ましくない。

なお、本発明のポリエーテルエステルには、構成単位①～⑤の他に、ビスフェノールA、シクロ

ヘキサンジメタノール等の芳香族又は脂環族ジオール、4-ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類からの単位が少量含まれていてもよいし、種々の添加剤等が含まれていてもよい。

本発明のポリエーテルエステルを構成するモノマー成分及びその共重合割合は広範囲に選択しうるが、経済性、汎用性、物性等を勘案すれば、例えば、次のようなものが好ましい。

すなわち、芳香族ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、不飽和脂肪族ジカルボン酸として無水マレイン酸、脂肪族飽和ジオール成分としてエチレングリコール、ポリアルキレングリコールとしてポリエチレングリコールを使用したポリエーテルエステルである。

次に、このポリエーテルエステルを例にとって本発明の形状記憶能を有するコポリエステルの製造方法の一例を具体的に説明する。

テレフタル酸、エチレングリコール及びポリエ

チレングリコールをエステル化反応缶に仕込み、0.5~5.0 kg/cm²の窒素ガス制圧下、190~300℃で1~4時間エステル化反応を行った後、160~270℃にして無水マレイン酸を添加し、さらに1~4時間エステル化反応を行う。(エステル化反応時に不飽和結合開裂抑制剤としてハイドロキノン等のラジカル重合禁止剤を添加するのが望ましい。)

得られたエステル化物を重合反応缶に移送し、180~270℃の温度で、0.5~5時間、1トル以下の減圧下に重縮合反応を行う。

所望の極限粘度となるまで重縮合した後、窒素ガスで常圧に戻し、加圧して重縮合物をテグス状に払い出し、冷却後、切断してチップ状の形状記憶能を有するポリエーテルエステルを得ることができる。

重縮合反応は、通常、触媒の存在下で行われ、重縮合反応触媒としてはポリエステルの製造に一般に用いられているアンチモン、ゲルマニウム、スズ、チタン、コバルト等の金属の化合物やスルホサリチル酸、 α -スルホ安息香酸無水物等の有

機スルホン酸化合物が用いられる。

なお、エステル化工程で予め重縮合反応触媒を添加することもできる。

本発明のポリエーテルエステルは、常法によって、繊維、フィルム、押出成形品又は射出成形品等の成形物に成形される。なお、本発明のポリエーテルエステルは、成形物の形状記憶能を損なわない範囲で、ポリエチレンテレフタレートのような他の熱可塑性重合体と混合又は複合して成形することもできる。

得られた成形物をガラス転移点より高く、流動開始温度より低い温度で架橋や非晶相を結晶化させることにより、形状を固定記憶させることができる。

架橋のための具体的手段としては、電子線や紫外線を照射したり、あるいは成形後熱処理、好ましくは成形時に架橋剤としてケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート等の有機過酸化

物やアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を添加しておいてから、成形後熱処理すればよいが、後者の方法が好ましい。

本発明のポリエーテルエステルからなる成形物において、形状Aを記憶した成形物を変形させて形状Bの成形物とするために変形を与える温度は、ガラス転移点以上が好ましい。変形の与え方は特に制限されず、成形物の形状や肉厚に応じて成形物を変形させ易い温度雰囲気下(例えば加熱空气中、加熱液体中、水蒸気中)で変形を与えることができる。

変形を固定するには、前記条件で変形を与えられた成形物を、変形を保持したままガラス転移点未満に冷却すればよい。

形状Bの成形物から形状Aの成形物に戻すには、ガラス転移点以上、流動開始温度未満の温度に加熱すればよく、変形は自動的に起こり、形状Aが回復する。温度を高くするほど成形物が形状Aに回復する時間は一般に短くなる。

なお、共重合された不飽和結合がすべて架橋に

消費された場合は、半永久的に固定、記憶された形状Aは消去できないが、共重合された不飽和結合が形状Aの固定、記憶時にすべて架橋に消費されておらず、依然としてポリエーテルエステル中に不飽和結合として残存しており、かつ、架橋点の数が少ない場合等、特定の構造をとらせることによって消去が可能な場合もあり、さらには再記憶が可能な場合もある。

(作 用)

本発明のポリエーテルエステルは、温度変化に伴って軟化と硬化を可逆的に起こして変形回復機能を発揮する可逆相（ソフトセグメント及びハードセグメント）と分子間の架橋や非晶相の結晶化により分子の流動を防いで一定の形状を発現するための固定相（架橋点や結晶相）が形成され、前記可逆相と相まって形状記憶が可能となるものと推察される。

(実施例)

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

形状記憶能有り：

T_g未満で変形の固定が可能であるとともにT_g以上で完全な形状の回復も可能で、かつ、T_g未満の温度での放置により変形しないもの。
形状記憶能無し：

T_g以下での変形の固定が不可もしくは不完全なもの又はT_g以上での固定された変形の回復が不可もしくは不完全なもの。

実施例1

テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化反応により得られたビス（β-ヒドロキシエチルテレフタレート）及びそのオリゴマー〔PBTオリゴマー〕29.9kgに、平均分子量1000のポリテトラメチレングリコール（PTMG）7.3kg、エチレングリコール 2.5kg及び触媒としてテトラブチルチタネート16gを加え、250℃、窒素ガス制圧下 3.6kg/cm²で1時間エステル化反応を行った後、無水マレイン酸44gを加え、更に250℃、窒素ガス制圧下3.6kg/cm²で0.5時間エステル化反応を行った。

得られたエステル化物を重縮合反応器に移して、

なお、実施例においてポリエーテルエステルの特性値は次のようにして測定したものである。

極限粘度〔η〕

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒とし、温度20℃で測定した。

ガラス転移点（T_g）及び融点（T_m）

示差走査熱量計（パーキンエルマー社製 DSC-2型）を用いて、昇温速度20℃/minで測定した。

流動開始温度（T_f）

フローテスター（島津製作所製 CFT-500型）を用い、荷重 100kg/cm²、ノズル径 0.5mmの条件で、初期温度50℃より10℃/minの割合で昇温して行き、ポリマーがダイから流出し始める温度として求めた。

形状記憶能の有無

ポリエーテルエステルからなる成形物をT_fより約20℃低い温度で30分間熱処理を行って形状を固定、記憶させ、得られた成形物を次の基準で形状記憶能有無の判定を行った。

260℃、0.4トルで、3時間重縮合反応を行い、ポリエーテルエステルを得た。

得られたポリエーテルエステルは、T_g=46℃、T_f=236℃、T_m=247℃、〔η〕=0.71であった。

このポリエーテルエステルを、250℃の温度で押出成形し、直径3mmのテグス状物とした。

次に、このテグス状物を直径2cmの鉄棒に巻き付け、200℃の熱風乾燥機中で30分間熱処理してコイル状の成形物とした。

形状記憶能を評価するために、得られたコイル状の成形物を、60℃の熱水中で直線状に変形させ、20℃の水中でその変形を一時固定し、再び60℃の熱水中に浸漬し、形状の回復程度を評価したところ、瞬時に元の形状に戻り、良好な形状記憶能を示した。

なお、上記のテグス状物を直径2cmの鉄棒に巻き付け、熱処理することなくコイル状の成形物とし、60℃の熱水中で直線状に変形させ、20℃の水中に浸漬し、再び60℃の熱水中に浸漬したがコイル状の形状は回復しなかった。

実施例 2

PTMGの使用量を19.2kgとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 23^\circ\text{C}$ 、 $T_i = 192^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 208^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.52$ であり、良好な形状記憶能を示した。

実施例 3

PETオリゴマーの使用量を27.7kg、無水マレイン酸の使用量を1.2kgとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 42^\circ\text{C}$ 、 $T_i = 216^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 231^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.64$ であり、良好な形状記憶能を示した。

実施例 4

PETオリゴマーの使用量を30.0kg、無水マレイン酸の使用量を15gとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 49^\circ\text{C}$ 、 $T_i = 235^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 246^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.57$ であり、良好な形状記憶能を示した。

た。

このポリエーテルエステルについて実施例1と同様にして形状記憶能を判定したところ、コイル状の成形体を直線状に変形させようとする際に、ソフトセグメントが少なくポリマーが剛直なため変形することができなかった。

比較例 2

PETオリゴマー14.8kg、無水マレイン酸22g、エチレングリコール1.3kg、PTMG 22.5kgを使用して実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = -5^\circ\text{C}$ 、 $T_i = 162^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.88$ の非晶性ポリマーであった。

このポリエーテルエステルについて実施例1と同様にして形状記憶能を判定したところ、コイル状の成形体を直線状に変形固定させようとする際に、 T_g が低い室温で形状を固定することができず、徐々に元の形状に戻ってしまった。

実施例 5

PTMGの代わりに平均分子量1000のポリエチレングリコール 7.3kg、無水マレイン酸の代わりにイタコン酸59gを使用した以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 44^\circ\text{C}$ 、 $T_i = 216^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 229^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.59$ であり、良好な形状記憶能を示した。

実施例 6

無水マレイン酸の代わりに2-ブテン-1,4-ジオール55gを使用した以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 42^\circ\text{C}$ 、 $T_i = 206^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 218^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.48$ であり、良好な形状記憶能を示した。

比較例 1

PTMGの使用量を1.5kgとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 55^\circ\text{C}$ 、 $T_i = 241^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 254^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.67$ であっ

比較例 3

PETオリゴマーの使用量を30.0kg、無水マレイン酸の使用量を0とした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 47^\circ\text{C}$ 、 $T_i = 232^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 244^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.62$ であった。

このポリエーテルエステルについて実施例1と同様にして形状記憶能を判定したところ、形状記憶能は有しているが、形状の回復が遅いものであった。

比較例 4

PETオリゴマーの使用量を24.0kg、無水マレイン酸の使用量を2.9kg、エチレングリコールの使用量を4.6kgとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 37^\circ\text{C}$ 、 $T_i = 205^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 215^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.74$ であった。

このポリエーテルエステルについて実施例1と

同様にして形状記憶能を判定したところ、形状記憶能は有しているが、ポリマーが脆く、実用に供し得ないものであった。

なお、上記実施例及び比較例のコポリエステルの各構成単位の割合は、表1のとおりである。

表1

		構成単位 (モル比)					単位 ⑤ wt%
		①	②	③	④	⑤	
実 施 例	1	99.7	0.3	95.1	0	4.9	20
	2	99.7	0.3	87.2	0	12.8	40
	3	91.8	8.2	95.1	0	4.9	20
	4	99.9	0.1	95.1	0	4.9	20
	5	99.7	0.3	95.1	0	4.9	20
	6	100	0	94.8	0.3	4.9	20
比 較 例	1	99.7	0.3	99.0	0	1.0	5
	2	99.7	0.3	69.7	0	30.3	61
	3	100	0	95.1	0	4.9	20
	4	71.0	29.0	95.1	0	4.9	21

(発明の効果)

本発明によれば、変れた形状記憶能を有するポリエーテルエステルを安価に製造することが可能となる。

そして、本発明のポリエーテルエステルは、パイプや電線等の接合材やシール材、パイプや棒状物品の内部、外部のラミネート材、物体の被覆材、締めつけピンやクランプ等の工作、建築用固定材、バルーンカテーテル等の医療機器材、未使用時には折り畳んでおき使用時に形状を回復させて使用する携帯容器や食器類、自動車バンパー等の衝撃吸収後の変形回復を必要とする部材、玩具用部材、文具材、造花やブローチ等の装飾部材、熱感応スイッチ等の電機部材、バックインやリング、型取り材、その他各種のレジャー用具等に使用することができる。

特許出願人 日本エステル株式会社
代理人 児 玉 雄 三